

⑤1

Int. Cl. 2:

C 10 M 1-16

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 53 863 A1

①1

Offenlegungsschrift 24 53 863

②1

Aktenzeichen: P 24 53 863.4

②2

Anmeldetag: 13. 11. 74

④3

Offenlegungstag: 28. 5. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

16. 11. 73 Japan 128421-73

⑤4

Bezeichnung: Elektrisch isolierendes Öl

⑦1

Anmelder: Kureha Kagaku Kogyo K.K., Tokio

⑦4

Vertreter: Schüler, H., Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

⑦2

Erfinder: Takahashi, Masaaki; Ito, Akira; Ahiko, Nobuo; Tokio

⑤6

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-PS 5 19 069

DT-PS 5 32 429

DT-OS 20 51 934

=US 37 14 021

FR 13 38 528

US 35 49 537

DT 24 53 863 A1

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

2453863
6 Frankfurt/Main 1, 11.11.1974
Niddastraße 52 Dr. Sch./Ki.
Telefon (0611) 237220
Telex: 04-16759 mapat d
Telegramme: Mainpatent Frankfurtmain
Postscheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

K / 1352

Beanspruchte Priorität: 16. November 1973, Japan,
No. 128421/1973

Anmelder: KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
No. 8, Horidome - cho
Nihonbashi, Chuo-ku,
Tokyo, Japan

Elektrisch isolierendes Öl.

Die Erfindung betrifft ein neues elektrisch isolierendes Öl,
das eine hervorragende Gasabsorptionseigenschaft besitzt.

Bisher ist üblicherweise ein Mineralöl, das durch Raffinieren
der Schmierölfraction (lubricant fraction) von Roherdöl durch
die Behandlung mit Schwefelsäure und die Behandlung mit Ton-
erde erhalten worden ist, als ein elektrisch isolierendes Öl
verwendet worden. Wenn die Schmierölfraction des Roherdöls

509822/0645

jedoch derartigen Behandlungen unterworfen wird, wird sogenannte Schwefelsäure-Schlammablagerung während der Schwefelsäurebehandlung gebildet, die unvermeidlich das Wegwerfen dieser Schwefelsäureschlammablagerung erforderlich macht. In den letzten Jahren erhob sich aufgrund des Wegwerfens dieser Schwefelsäure-Schlammablagerung öffentliche Kritik, da diese eine mögliche Ursache zur Umweltverschmutzung bietet. Daher ist es äusserst schwierig, das Beseitigen der Schwefelsäure-Schlammablagerung durchzuführen. Als Folge davon ist es schwierig geworden, eine reichliche beliebige Versorgung mit elektrisch isolierendem Öl zu gewährleisten.

Unter diesen Umständen erhob sich eine tatsächliche Notwendigkeit zur Schaffung eines leicht erhältlichen neuen elektrisch isolierenden Öles.

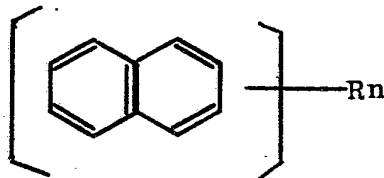
Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein vorteilhaftes neues elektrisch isolierendes Öl zu schaffen, das eine hervorragende Gasabsorptionseigenschaft besitzt.

Weitere Ziele und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung der Erfindung.

Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Umstände haben die Erfinder eine Untersuchung zur Entwicklung eines Verfahrens zum Herstellen eines neuen elektrisch isolierenden Öles durchgeführt. Sie haben auf diesem Wege gefunden, dass, wenn ein durch die Hydrierungsraffination der Schmierölfraktion von Roherdöl erhaltenes Mineralöl mit einem speziellen Alkyl-naphthalin kombiniert wird, dann die entstehende Mischung eine hervorragende Gasabsorptionseigenschaft besitzt und daher vorteilhafterweise als ein elektrisch isolierendes Öl dient.

Die Erfindung beruht auf der Grundlage dieser Erkenntnisse. Daher ist die Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass ein Mineralöl, das von der Hydrierungsraffinierung der Schmierölfraktion von Roherdöl erhalten worden ist, mit einem Alkyl-naphtha-

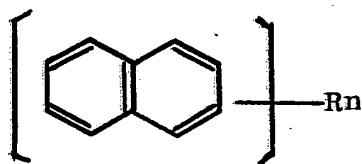
lin der allgemeinen Formel:



kombiniert ist, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl mit dem Wert 1 bis 4 mit der Massgabe bezeichnet, dass die gesamte Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe nicht kleiner als 3 ist und in dem Fall, wenn n eine ganze Zahl mit dem Wert 2 oder höher ist, R gleich oder verschieden sein können.

Die beigefügte Zeichnung ist eine erläuternde schematische Darstellung, die das Verfahren erläutert, nachdem bei der Bestimmung der Gaseigenschaften eine Ölprobe unter Verwendung einer Thronton-Apparatur vorgegangen werden soll.

Die Alkylnaphthaline, die für die vorliegende Erfindung verwendet werden können, sind solche, die durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden sollen:



wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl mit dem Wert 1 bis 4 mit der Massgabe bezeichnet, dass die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe nicht geringer als 3 ist, und in dem Fall, wenn n eine ganze Zahl mit dem Wert 2 oder höher ist, R gleich oder verschieden sein können. Aus der Strukturformel ist ersichtlich, dass irgendein Alkylnaphthalin verwendet werden kann, das eine bis vier Alkylgruppen besitzt (beim Vorhandensein von zwei

oder mehr Alkylgruppen können diese gleich oder verschieden sein), die aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Äthyl, Propyl und Butyl ausgewählt sind und an beliebigen Stellungen eines Naphthalinringes gebunden sind. Solche Alkylnaphthaline können durch Abtrennung von speziellen Fraktionen von Erdöl- oder Kohlenteer erhalten werden. Sie können ebenfalls leicht dadurch erhalten werden, dass niedere Olefine mit bis zu vier Kohlenstoffatomen auf Naphthalin oder Naphthalin-Fraktionen in Anwesenheit eines Friedel-Crafts-Katalysators wie z.B. Aluminiumchlorid oder eines festen Säure-Katalysators wie z.B. Siliziumoxid-Aluminiumoxid reagieren gelassen werden, um dadurch Naphthalin oder Naphthalin-Fraktionen zu alkylieren. Wegen der besonderen Struktur besitzen die oben beschriebenen Alkylnaphthaline zahlreiche Isomere. Die vorliegende Erfindung erfordert nicht, dass diese Alkylnaphthaline reine Substanzen sind. Sie können Mischungen sein, die aus zwei oder mehreren Isomeren bestehen. Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist es nicht erforderlich, dass die Alkylnaphthaline in Form einzelner Verbindungen vorliegen, sie können auch in Form von Mischungen vorliegen, die aus zwei oder mehreren verschiedenen Arten von Alkylnaphthalinen bestehen. Von den Alkylnaphthalinen in allen möglichen oben beschriebenen Formen erweisen sich für den Zweck der Erfindung sowohl vom Standpunkt des Ausgangsmaterials als auch der Synthese solche Alkylnaphthaline als besonders vorteilhaft, die eine bis vier Propylgruppen besitzen, wie z.B. Monopropylnaphthalin, Dipropylnaphthalin, Tripropylnaphthalin und Tetrapropylnaphthalin, oder die eine Propylgruppe in Verbindung mit anderen Alkylgruppen besitzen, wie z.B. Methylpropylnaphthalin und Dimethylpropylnaphthalin. Wenn die oben angegebenen Alkylnaphthaline aus Naphthalin oder Naphthalin-Fraktionen synthetisiert werden sollen, können das Naphthalin oder die Naphthalin-Fraktionen zeitweise Hydrierungsraffinerungsbehandlungen unterworfen werden, damit sie von Verunreinigungen befreit werden. In diesem Fall wird ein Teil des Naphthalins in dem Ausgangsmaterial in Tetralin (Tetrahydronaphthalin) umgewandelt, was auf die Umwandlung des Naphthalinrings in den Tetralinring zurückzu-

führen ist. Wenn das nunmehr Tetralin enthaltende Naphthalin nachfolgend der Alkylierung unterworfen wird, wird das entstehende Alkylnaphthalin unvermeidbar ein entsprechendes Alkyltetralin enthalten. In der vorliegenden Erfindung kann ein derartiges Alkylnaphthalin, das ein Alkyltetralin enthält, in gleicher Weise wirksam verwendet werden.

Im Gegensatz dazu zeigt sich, dass viele Alkylnaphthaline, die ausserhalb des Bereichs der durch die oben angegebene allgemeine Formel definierten Alkylnaphthaline fallen, für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung vom Standpunkt des Ausgangsmaterials und der Synthese unerwünscht sind, da sie meistens derartig beschaffen sind, dass sie niedrige Siedepunkte und hohe Dampfdrucke aufweisen, aggressive Dämpfe aussenden oder einen hohen Grad der Viskosität besitzen. Es ist zu beachten, dass derartige Alkylnaphthaline gerade wegen dieser nachteiligen Eigenschaften im Gegensatz zu denen, die als brauchbar für die Erfindung definiert worden sind, ausgeschlossen werden sollten.

In der vorliegenden Erfindung wird ein solches Alkylnaphthalin, wie es oben beschrieben ist, mit einem Mineralöl kombiniert, das dadurch erhalten worden ist, dass die Schmierölfraktion von Roherdöl der Hydrierungsraffinierung unterworfen worden ist. Bei der Kombinierung der zwei Bestandteile ist das Mischungsverhältnis derselben nicht besonders kritisch. Es ist jedoch wünschenswert, dass das Alkylnaphthalin in einer Menge von 5 bis 45 Vol.%, bezogen auf das Volumen des Mineralöls, verwendet wird, obgleich der Bereich mit dem Ausmass, bis zu dem die Hydrierungsraffinierung der Schmierölfraktion des Roherdöls durchgeführt wird, mehr oder weniger variabel ist.

Das elektrisch isolierende Öl der vorliegenden Erfindung, das wie oben beschrieben erhalten wird, zeichnet sich nicht nur in seiner Gasabsorptionseigenschaft sondern auch in seiner Beständigkeit gegen Oxidation aus, wie aus den bevorzugten Ausführungsbeispielen, die unten angegeben sind, klar hervor-

geht. Daher wird angenommen, dass die vorliegende Erfindung einen wertvollen Beitrag für die Elektroindustrie und die elektrische Maschinenindustrie liefert.

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Es wird bemerkt, dass die Erfindung nicht auf diese Beispiele begrenzt ist.

Beispiel 1

Ein Mineralöl vom Gaserzeugungstyp (gas-generating type), das durch Hydrierungsraffinierung der Schmierölfraktion von Roherdöl erhalten worden war, wurde mit Dipropylnaphthalin in Mischungsverhältnissen gemischt, die in Tabelle 1 angegeben sind. Die auf diese Weise hergestellten Mischungen (Probenöle) wurden auf verschiedene Eigenschaften getestet, die für elektrisch isolierendes Öl charakteristisch sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass sich das elektrisch isolierende Öl gemäss der vorliegenden Erfindung durch seine Gasabsorptionseigenschaft und seine Beständigkeit gegen Oxidation auszeichnet.

Tabelle 1

Test-Nr.		1	2
Zusammen-	Mineralöl (Vol.-Teile)	100	60
setzung	Dipropyl-naphthalin (Vo.Teile)	0	40
Gas-Charakteristik (in Ausdrücken der Druckdifferenz, cm-Öl im Manometer nach 120 Minuten Stehenlassen)		Erzeugungs- typ + 65	Absorp- tionstyp -12
Physikali- sche Ei- genschaften	Spezifisches Gewicht d_4^{15}	0.883	0.905
	Flammpunkt $^{\circ}\text{C}$	145	140
	Stockpunkt $^{\circ}\text{C}$	-30	-37,5
	Viskosität (bei 30°C) cst	13,5	12,0
Beständig- keit gegen Oxidation	Säurezahl mg KOH/g	0,35	0,20
	Schlammablagerung Gew% (im Verlauf der Oxidation gebildet)	0,06	0,04
Dielektri- sche Eigen- schaften (80°C)	ϵ (Dielektrische Konstante)	2,16	2,28
	$\text{Tg } \delta$ % (dielektrischer Ver- lustwinkel, tangens)	0,02	0,04
	$\rho\Omega$ -cm (spezifischer Volu- menwiderstand)	3×10^{15}	6×10^{14}
Dielektrische Durchschlagsspannungs-Feld- stärke (kV/25 mm)		65	80

Anmerkung 1 : Die Verfahren für die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften, Beständigkeit gegen Oxidation, dielektrische Eigenschaften und dielektrische Durchschlagsspannungs-Feldstärke waren in Übereinstimmung mit denen, die in JIS C-2320 und damit zusammenhängenden Standardverfahren angegeben sind.

Anmerkung 2:Verfahren zur Bestimmung der Gas-Charakteristik:

Wenn ein Öl in der Atmosphäre von Wasserstoffgas einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, erzeugt das Öl entweder Wasserstoffgas oder es absorbiert Wasserstoffgas. Dieses Verhalten, das das Öl innerhalb des elektrischen Feldes zeigt, wird "Gas-Charakteristik" genannt, die mittels einer Thronton-Apparatur gemessen wird, die gleich der in der beigegeführten Zeichnung dargestellten ist. In der Zeichnung bezeichnet 1 einen Behälter für das Probenöl und dieser Behälter 1 ist teilweise in ein Ölbad 11 eingetaucht, das mit einem Rührwerk 12 ausgestattet ist. Der Behälter 1 ist ebenfalls mit einem Einlass 4 für das Probenöl und einem Glashahn 5 versehen. Ein Manometer 3, das mit Öl gefüllt ist und mit einem Glashahn 5' und einem Glashahn 6 zum Einstellen der Druckdifferenz im Manometer ausgestattet ist, ist über eine Kugelverbindung 7 mit dem Behälter 1 verbunden. Mit dem Behälter 1 sind eine Hochspannungselektrode 9 und eine geerdete Elektrode 10 über einen Hochdrucktransformator 8 verbunden. Um ein vorgegebenes Probenöl auf seine Gas-Charakteristik unter Verwendung dieser Thronton-Apparatur zu testen, wird eine Ölprobe 2, in der Wasserstoffgas vorher bis zur Sättigung gelöst ist, in den Behälter 1 eingeführt, der mit Wasserstoffgas gefüllt ist. Nachdem die Temperatur der Ölprobe 2 und die des Ölbad es ein Gleichgewicht (80°C) erreicht hat, wird die Spannung mit kommerziell üblicher Frequenz an die Hochspannungselektrode 9 gelegt. Das Manometer 3 enthält ein Öl der Qualität von Rotationsvakuumpumpenöl. Wenn es sich zeigt, dass die Ölprobe 2 in seiner Gas-Charakteristik vom Absorptionstyp ist, steigt das Ölniveau in dem rechten Rohr des Manometers und das Ölniveau in dem linken Rohr fällt proportional. Wenn die Ölprobe 2 in seiner Gas-Charakteristik vom Erzeugungstyp ist, dann ist die Differenz in den Ölniveaus des Monometers umgekehrt wie die bei einem Öl vom Gas-Absorptionstyp. Die Grösse der Fähigkeit der Gaserzeugung oder der Gasabsorption der Ölprobe 2 kann daher in Werten der Differenz zwischen den Ölniveaus in den beiden Rohren des Manometers,

z.B. in Zentimeter-Öl, angegeben werden, wie sie unter den vorher beschriebenen Bedingungen beobachtet wird. In dem vorliegenden Beispiel bestand die Atmosphäre, in der der Test durchgeführt wurde, aus Wasserstoffgas, von dem Probenöl wurden 10 ml im Volumen verwendet und der Gradient des Wechselspannungspotentials betrug 4 kV/mm. Die Gas-Charakteristik wurde in Werten der Differenz in den Ölniveaus des Manometers, in cm-Öl nach 120 Minuten des Anlegens des genannten Potentials ausgedrückt.

Beispiel 2

Ein Mineralöl vom Gaserzeugungstyp, das dadurch erhalten worden war, dass die Schmierölfraction von Rohöl Hydrierungsraffinierung unterworfen worden war, wurde mit Tributyl-naphthalin in Mischungsverhältnissen gemischt, die in Tabelle 2 angegeben sind. Ähnlich wie in Beispiel 1 wurden die entstandenen Mischungen (Probenöle) auf verschiedene Eigenschaften getestet, die für elektrisch isolierendes Öl charakteristisch sind. Die Ergebnisse des Tests sind unten in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Test-Nr.		1	2	3
Mineralöl (Volumenteile)		100	90	80
Tributyl-naphthalin (Volumenteile)		0	10	20
Gas-Charakteristik (in Werten der Druckdifferenz, cm-Öl im Manometer nach 120 Minuten Stehenlassen)		Erzeugungs- typ +25	Absorptions- typ -5	Absorptions- typ -25
Physikalische Eigenschaften	Spezifisches Gewicht d_{4}^{15}	0,881	0,887	0,891
	Flammpunkt °C	145	147	148
	Stockpunkt °C	-30	-30	-27,5
	Viskosität (bei 30°C) cst	13,7	16,2	19,4
Beständigkeit gegen Oxidation	Säurezahl mg KOH/g	0,30	0,25	0,20
	Schlammablagerung Gew. % (gebildet im Laufe der Oxidation)	0,06	0,06	0,05
Dielektrische Eigenschaften (80°C)	ϵ (dielektrische Konstante)	2,16	2,17	2,19
	$\operatorname{tg} \delta$ % (dielektrischer Verlustwinkel)	0,02	0,04	0,03
	$\rho \Omega$ -cm (spezifischer Volumenwiderstand)	3×10^{15}	2×10^{15}	1×10^{15}
Dielektrische Durchschlagsspannungs-Feldstärke (kV/25 mm)		65	65	68

Beispiel 3

Ein Mineralöl vom Gasabsorptionstyp, das dadurch erhalten worden war, dass die Schmierölfraction von Roherdöl Hydrierungs- raffinierung unterworfen worden war, wurde mit Methylpropyl- naphthalin in Mischungsverhältnissen gemischt, die in Tabelle 3 angegeben sind. Ähnlich wie in Beispiel 1 wurden die ent-

standenen Mischungen (Probenöle) auf verschiedene Eigenschaften getestet, die für elektrisch isolierendes Öl charakteristisch sind. Die Ergebnisse des Tests sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Test-Nr.		1	2	3
Mineralöl (Volumenteile)		100	90	80
Methylpropyl-naphthalin (Volumenteile)		0	10	20
Gas-Charakteristik (in Werten der Druckdifferenz cm-Öl im Manometer nach 120 Minuten Stehenlassen)		Ab-sorp-tions-typ -5	Ab-sorp-tions-typ -17	Ab-sorp-tions-typ -30
Physikalische Eigenschaften	Spezifisches Gewicht d_{4}^{15}	0,887	0,890	0,898
	Flammpunkt °C	145	141	138
	Stockpunkt °C	-30	-32,5	-35,0
	Viskosität (bei 30°C) cst	13,3	11,6	10,2
Beständigkeit gegen Oxidation	Säurezahl mg KOH/g	0,36	0,35	0,31
	Schlammablagerung Gew.% (gebildet im Laufe der Oxidation)	0,07	0,07	0,06
Dielektrische Eigenschaften (80°C)	ϵ (Dielektrische Konstante)	2,18	2,21	2,24
	$\text{tg} \delta$ % (dielektrischer Verlustwinkel)	0,02	0,03	0,03
	ρQ -cm (spezifischer Volumenwiderstand)	2×10^{15}	1×10^{15}	8×10^{14}
Dielektrische Durchschlagsspannungs-Feldstärke (kV/25 mm)		65	71	76

Beispiel 4

Das gleiche Mineralöl, das in Beispiel 2 verwendet worden ist, wurde mit einem gemischten Öl, das aus 90 Vol. % Dipropyl-naphthalin und 10 Vol. % Dipropylnaphthalin bestand, in Mischungsverhältnissen gemischt, die in Tabelle 4 angegeben sind. Die entstandenen Mischungen (Probenöle) wurden ähnlich wie in Beispiel 1 auf verschiedene Eigenschaften getestet, die für elektrisch isolierendes Öl charakteristisch sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

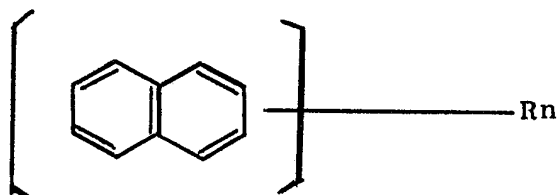
Tabelle 4

Test-Nr.		1	2
Mineralöl (Volumenteile)		100	70
Gemischtes Öl (Volumenteile)		0	30
Gas-Charakteristik (in Werten der Druckdifferenz cm-Öl im Manometer nach 120 Minuten Stehenlassen)		Erzeugungs- typ 25	Absorptions- typ -15
Physikalische Eigenschaften	Spezifisches Gewicht d_4^{15}	0,881	0,902
	Flammpunkt °C	145	142
	Stockpunkt °C	-30	-35
	Viskosität (bei 30°C) cst	13,7	13,1
Beständigkeit gegen Oxidation	Säurezahl mg KOH/g	0,30	0,19
	Schlammablagerung Gew. % (gebildet im Laufe der Oxidation)	0,06	0,05
Dielektrische Eigenschaften (80°C)	ϵ (Dielektrische Konstante)	2,16	2,24
	$\text{tg } \delta$ % (dielektrischer Verlustwinkel)	0,02	0,03
	$\rho \Omega$ -cm (spezifischer Volumenwiderstand)	3×10^{15}	1×10^{13}
Dielektrische Durchschlagsspannungs-Feldstärke (kV/25 mm)		65	80

Aus den Tabellen 2,3 und 4 ist ersichtlich, dass die elektrisch isolierenden Öle gemäss der vorliegenden Erfindung in Bezug auf Gasabsorptionseigenschaft und Beständigkeit gegen Oxidation hervorragend sind.

Patentansprüche

1. Elektrisch isolierendes Öl , d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , dass es ein Mineralöl, das
durch die Hydrierungsraffinierung der Schmierölfraktion
von Roherdöl erhalten worden ist, und ein Alkylnaphtha-
lin der allgemeinen Formel



- umfasst, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen und n eine ganze Zahl mit dem Wert 1 bis 4
mit der Massgabe bezeichnet, dass die gesamte Zahl der
Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe nicht niedriger als
3 ist und dass im Falle, wenn n eine ganze Zahl mit dem
Wert 2 oder mehr ist, R gleich oder verschieden sein
kann.
2. Elektrisch isolierendes Öl nach Anspruch 1 , d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das Mi-
schungsverhältnis dieses Alkylnaphthalins mit dem Mine-
ralöl derart ist, dass das Alkylnaphthalin in einer Men-
ge inkorporiert ist, die im Bereich von 5 bis 45 Vol.%
liegt.
3. Elektrisch isolierendes Öl nach Anspruch 1 oder 2 ,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das
Alkylnaphthalin eine Mischung aus Isomeren desselben
ist.
4. Elektrisch isolierendes Öl nach einem der Ansprüche 1
bis 3 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass das Alkylnaphthalin in Form einer Mischung aus zwei
oder mehreren Alkylnaphthalinen verwendet wird.

